Chemie.

Beitrag zur Kenntnis hocharylierter Fulvene

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaften

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

Paul Huchtemann

aus Köln

BONN 1939

L. Neuendorff, Bonn Kaiserstr. 42

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die stets bereite Unterstützung und die wertvollen Anregungen, die er mir im Laufe der Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil

I. Einleitung 7
II. Grignardsynthesen mit Fünfringketonen 8
III. Kondensation arylierter Cyklopentadiene mit Aldehyden und Benzophenondichlorid 13
IV. Derivate der Fulvene 15
V. Farbe und Salzfarbe der arylierten Fulvene 18
VI. Zusammenfassung (Tab. I—IV) . . . . . .

B. Experimenteller Teil

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyklopentadien-1-ol 27
2,3,4,5-Tetraphenylfulven 28
2,3,4,5-Tetraphenyl-1-chlor-1-methyl-cyklopentadien 30
Dibromaddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens 31
Versuch einer Jodaddition an das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven 32
Oxydationsprodukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens 32
Tetrachloraddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens 33
Dimethylaminophenylimin des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens 33
2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyklopentadien-1-ol 34
2,3,4,5-Tetraphenyl-6-methyl-fulven 35
2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyklopentadien-1-ol 36
2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven 37
2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-anisyl)-fulven 38
2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-dimethylaminophenyl)-fulven 39
2,3,4,5,6,6-Hexaphenylfulven 39
2,4,5-Triphenylfulven 40
2.4,5,6-Tetraphenylfulven 41

Seite

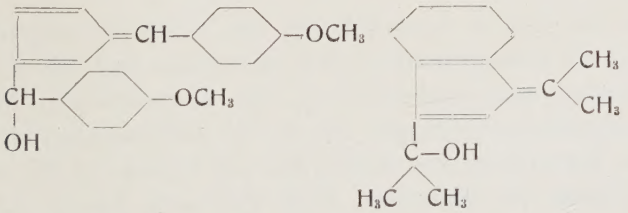
2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven 41
2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyklopentadien-1-ol . . . 42
2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fulven 43
2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-äthyl-cyklopentadien-1-ol . . . 43
2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-benzyl-cyklopentadien-1-ol . . . 44
2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-1-methyl-cyklopentadien-1-ol . . . 45
2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-fulven 46
2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-1-äthyl-cyklopentadien-1-ol 46
2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-1-benzyl-cyklopentadien-1-ol . . . 47

Theoretischer Teil.

Die bisher bekannten Fulvenabkömmlinge lassen sich in drei große Gruppen zusammenfassen:

1. Fulvene, die sich vom Cyklopentadien ableiten,
2. Benzofulvene, die sich vom Inden ableiten und
3. Dibenzofulvene, die sich vom Fluoren ableiten.

Im Fünfring arylierte Fulvene kennt man — von den orthokondensierten Benzofulvenen und Dibenzofulvenen abgesehen — nur wenige, nämlich die durch Umsetzung aus einem Molekül Cyklopentadien bzw. Inden mit zwei Molekülen Aldehyd oder Keton entstandenen Produkte, die in 3-Stellung aromatische Reste tragen, wie z. B.[1])

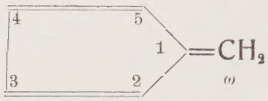


Als wirklich kernphenyliertes Fulven kennen wir nur das von A. Löwenbein und G. Ulich[2]) aufgefundene 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven.

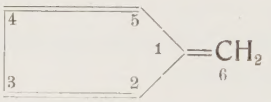
Zur Nomenklatur des Fulvenkerns ist zu bemerken, daß nach J. Thiele das außenstehende Kohlenstoffatom mit ω bezeichnet wurde:

---

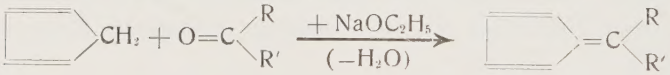
1) J. Thiele, A. 347, 249; A. 348, 1 (1906).



Diese Numerierung wurde auch noch von V. Grignard und Ch. Courtot[3]) beibehalten, jedoch in neuerer Zeit beziffert man den Fulvenring stets wie folgt[4]):



Betreffs der Darstellung der ersten Fulvene unterscheidet man zwei grundlegend verschiedene Methoden, nämlich einmal die zuerst von J. Thiele und H. Balhorn[5]) angewandte Kondensation von Cyklopentadien bzw. Inden oder Fluoren mit Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von Na in Alkohol:

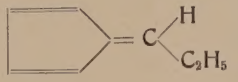
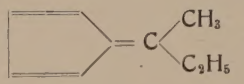
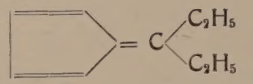
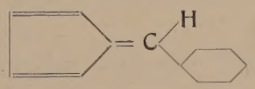
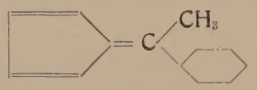
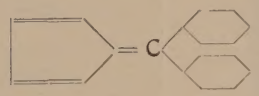
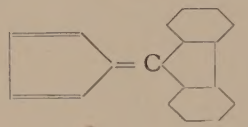
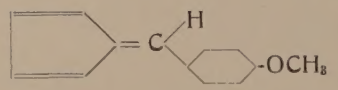
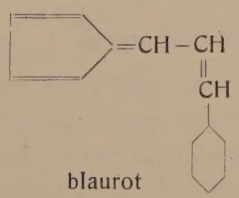
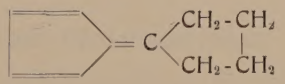
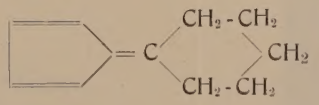
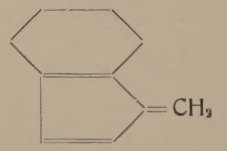
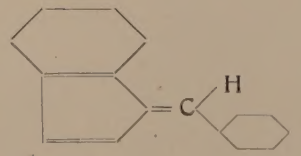
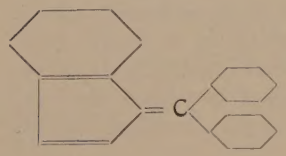
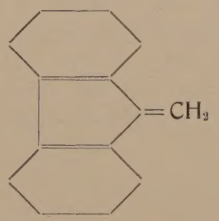
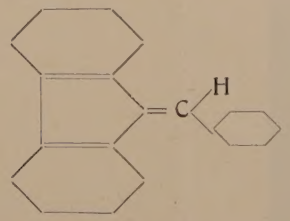
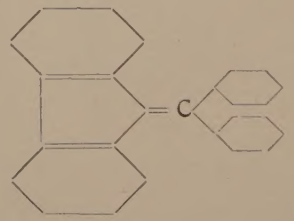
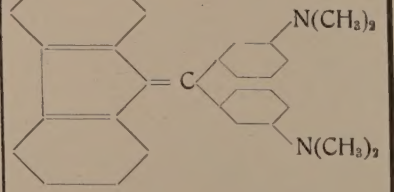


und dann die von V. Grignard und Ch. Courtot[6]) aufgefundene Umsetzung des Cyklopentadiens bzw. des Indens und auch Fluorens mittels Methylmagnesiumbromid zu den entsprechenden Methylmagnesiumbromidverbindungen (a) dieser Kohlenwasserstoffe, die dann unter Einwirkung von Aldehyden und Ketonen in die zugehörigen Fulvanole (b) übergehen. Diese Fulvanole liefern dann bei Wasserentzug die entsprechenden Fulvene (c):

---

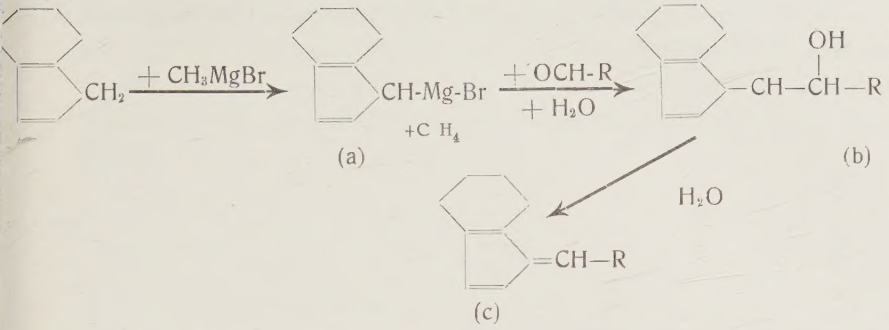
2) A. Löwenbein u. G. Ulich, B. 58, II, 2666 (1925).

Tabelle A.

1 gelb	2 orange	3  orange	4  orange	5  orange
6  rot	7  orangerot	8  intensiv rot	9  schwarzrot	10  rot
11  blaurot	12  orange	13  orange	14  grünlichgelb	15  gelb
16  orangegelb	17  farblos (?)	18  farblos	19  gelb	20  orangegelb

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546404_0111



Alle beschriebenen Fulvenkörper, zumal die sich von Cyklopentadien ableitenden Abkömmlinge, werden als leicht autoxydabel bezeichnet, jedoch bedingt Phenylierung am Kohlenstoffatom C_6 stets völliges Verschwinden dieser Eigenschaft. Die Fulvene addieren auch gern Brom, worauf schon J. Thiele in seiner ersten Mitteilung hinweist.

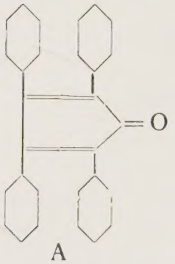
In den Fulvenen liegen somit recht reaktionsfähige Kohlenwasserstoffe vor; so gehen sie leicht Diensynthesen[7]) ein, und setzen sich ferner mit Lithiumphenyl unter Bildung metallorganischer Verbindungen[8]) um. In der Tabelle A sind einige der wichtigsten, bereits bekannten Fulvenabkömmlinge zusammengestellt.

Grignardsynthesen mit Fünfringketonen.

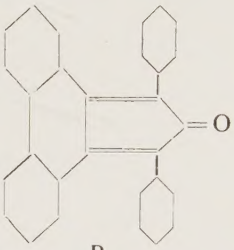
Ein neuer Weg zur Darstellung hocharylierter Fulvene eröffnete sich, ausgehend von den tieffarbigen, arylierten Cyklopentadienonen wie z. B. Tetraphenylcyklopentadienon (A) (Tetracyklon), 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyklopentadienon (B) (Phencyk-

3) V. Grignard u. Ch. Courtot, C. 1916, I, 56, 1241.
4) A. Löwenbein u. G. Ulich, B. 58, II, 2666 (1925).
5) J. Thiele u. H. Balhorn, A. 347, 249; A. 348, 1 (1906).
6) V. Grignard u. Ch. Courtot, C. r. 160, 500 (1915).
7) E. P. Kohler u. J. Kable, C. 1935, II, 688.
8) K. Ziegler, C. 1935, I, 3906.

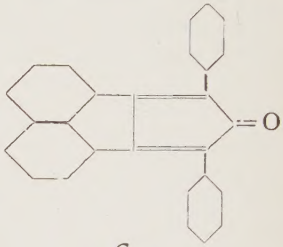
lon) und 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-cyklopentadienon (C) (Acecyklon) u. a.:



A



B



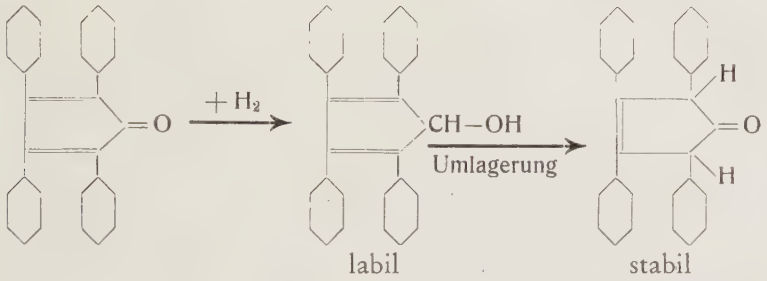
C

Diese Fünfringketone sind nach dem Verfahren von W. Dilthey und F. Quint[9]) und J. ter Horst[10]) leicht zugängliche Stoffe geworden, sie schienen daher als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung hocharylierter Fulvene besonders geeignet, wenn die bei sonstigen Umsetzungen sehr reaktionsträge Carbonylgruppe dieser arylierten Fünfringketone auf Grignardreagens ansprechen würde. Wie bei Umsetzungen aller Art mit Ketonreagentien gezeigt werden konnte, tritt die Carbonylgruppe mit keinem der bekannten Reagentien wie Hydroxylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid usw. in Reaktion unter Bildung der zu erwartenden Oxime, Hydrazone, Phenylhydrazone, Semicarbazone usw. Wenn man aber die Reaktion eines solchen Fünfringketons mit einem der genannten Ketonreagentien erzwingt, so erhält man Reaktionsprodukte, die ihre Entstehung lediglich der Empfindlichkeit dieser Ketone gegen Wasserstoff, allgemein gegen Reduktionsmittel, verdanken und daher meist als Reduktionsprodukte dieser Ketone erkannt werden konnten.

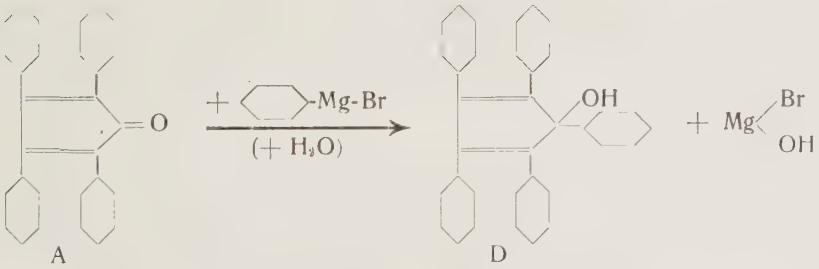
Diesem Verhalten entspricht auch die Einwirkung von Wasserstoff auf die tieffarbigen Ringketone, sie führt nämlich die Car-

9) W. Dilthey u. F. Quint, J. f. pr. Ch. (II), 128, 139 (1930).
10) W. Dilthey u. J. ter Horst, J. f. pr. Ch. (II), 143, 189 (1935).

bonylgruppe zunächst in die sekundäre Alkoholgruppe über, aber die inneren Spannungsverhältnisse im Ring zwingen dann diesen Carbinolkörper zur Umlagerung in den isomeren 2,5-Dihydrokörper, wobei also eine Wasserstoffwanderung in den Kern stattfindet:



Als allgemein ziemlich gut ansprechende Reagentien auf die Carbonylgruppe erweisen sich die Grignardverbindungen. Nach einer Beobachtung von K. Ziegler und B. Schnell[11]) reagiert Tetracyklon (A) mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung des Pentaphenylcyklopentadienols (D), einer farblosen, bei 175/176° schmelzenden Verbindung:



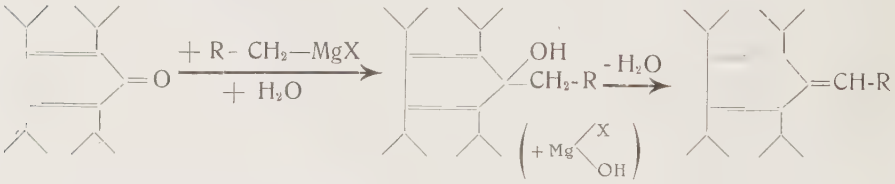
Aber es ist bezeichnend für die Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe in diesen Ringketonen, daß anstatt der theoretisch geforderten Menge an Grignardreagens ein acht- bis zehnfacher Über-

11) K. Ziegler u. B. Schnell, A. 445, 266 (1925).

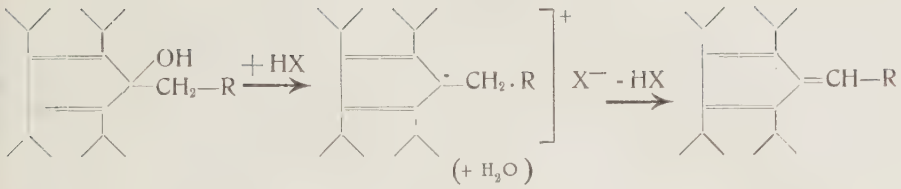
schuß an Phenylmagnesiumbromid erforderlich war, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten.

Die solcherart durch Grignardsche Umsetzung erhaltenen Carbinole, von denen eine ganze Reihe dargestellt wurden (vergl. die Formeln unter Nr. I, III, V, XIII, XV, XVI, XVII, XIX, XX), sind wenig basisch; sie bilden keine Perchlorate, Pikrate und dergl., geben aber mit konz. Schwefelsäure Halochromie.

Zur Herstellung von Fulvenen nun war die Derstellung solcher Cyklopentadienole notwendig, die zur carbinolischen Hydroxylgruppe benachbart eine an demselben Kohlenstoffatom sitzende Methylen- oder Methylgruppe besaßen. Solche Carbinole wurden durch die Einwirkung von Methylmagnesiumbromid und Abkömmlingen wie Äthylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid erhalten. Die Einwirkung von Grignardreagens verlief hier, wie die Versuche zeigten, allgemein nach dem Schema,



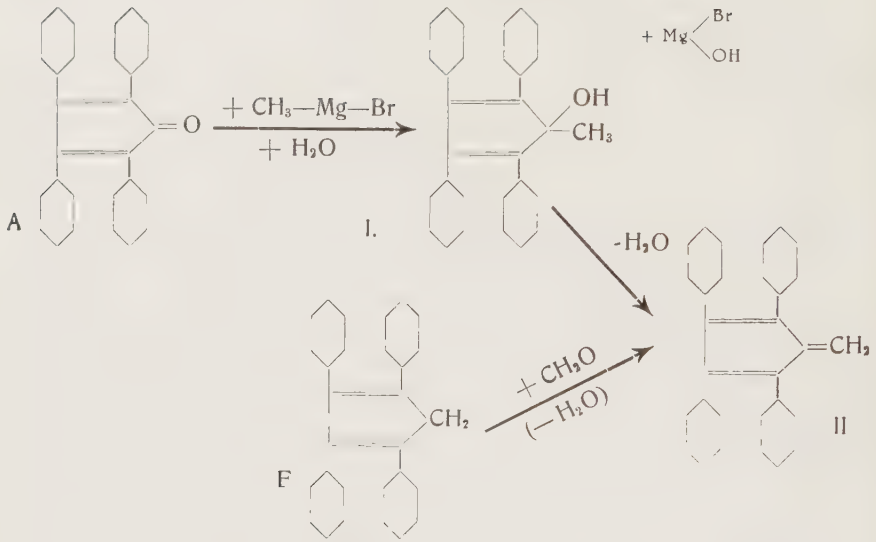
ergab also zunächst die entsprechenden Carbinole, die dann durch wasserentziehende Mittel in die zugehörigen Fulvene überführt werden konnten. Die Wasserabspaltung gelingt z. B. mit trockenem Chlorwasserstoff in Eisessig, oder auch mit konz. Schwefelsäure in Eisessig, bzw. mit Phosphorpentoxyd in absolutem Benzol, auch mittels Kaliumbisulfat in Lösung und in der Schmelze, also vorwiegend mit sauren Mitteln. Dies läßt darauf schließen, daß sich zunächst durch Austausch der carbinolischen Hydroxylgruppe im Cyklopentadienol gegen den Säurerest das entsprechende Salz bildet, das dann ein Molekül Säure abspaltet und in das Fulven übergeht:



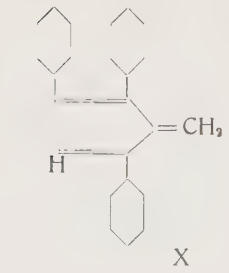
Kondensation arylierter Cyklopentadiene mit Aldehyden und Benzophenondichlorid.

Für die angenommene Konstitution dieser Fulvenkörper spricht die Tatsache, daß sie auch nach dem Thiele'schen Verfahren aus den entsprechenden Cyklopentadienen, wie z. B. 2,4,5-Triphenylcyklopentadien (E)[12]) und 2,3,4,5-Tetraphenylcyklopentadien (F)[13]) durch alkalische Kondensation (mittels Alkalialkoholaten) mit reaktionsfähigen Carbonylverbindungen darstellbar sind. Als bestgeeignete Carbonylkomponenten sind vornehmlich die Aldehyde zum Eingehen dieser Reaktion befähigt, während Ketone sich nach dieser Reaktionsmethode nicht kondensieren ließen. So kann z. B. das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II) ebenso leicht aus dem Tetracyklon (A) und Methylmagnesiumbromid über das erhaltene Cyklopentadienol (I) und nachfolgender Wasserabspaltung, wie auch durch alkalische Kondensation von Tetraphenylcyklopentadien (F) mit wäßriger Formaldehydlösung erhalten werden:

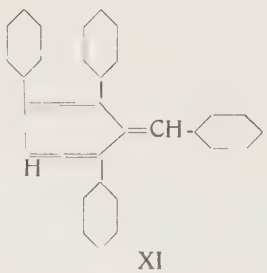
12) J. Wislicenus, A. 302, 236 (1898).
13) K. Ziegler u. B. Schnell, A. 445, 266 (1925).



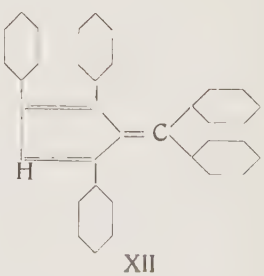
Das letztgenannte Verfahren gestattete, einige Fulvene aus den Cyklopentadienen herzustellen, bei denen die zugehörigen Ketone schwierig oder gar nicht zu erhalten sind. So konnten vor allem aus dem Triphenylcyklopentadien (E) das gelbrote Triphenylfulven (X), sowie zwei isomere Tetra- bzw. Pentaphenylfulvene (XI und XII) gewonnen werden:



X



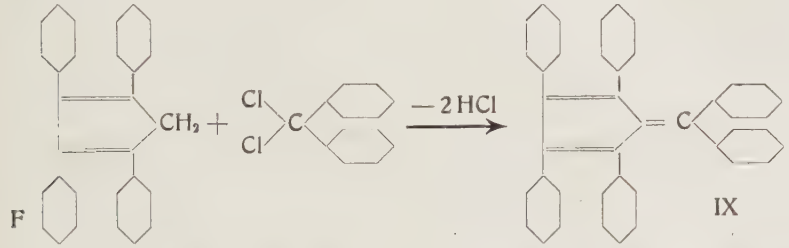
XI



XII

Das mit dem 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) isomere 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (XII) wie auch das Hexaphenylfulven

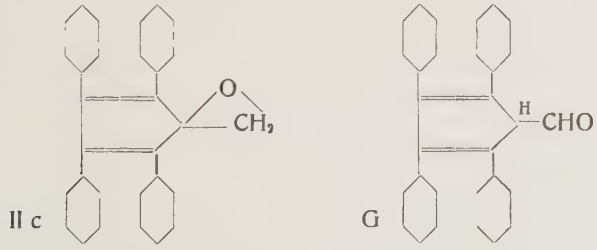
(IX) werden nur durch Schmelzkondensation aus den entsprechenden Cyklopentadienen und Benzophenondichlorid unter Chlorwasserstoff-abspaltung erhalten. Diese Reaktion kann wohl auf alle Ketodichloride übertragen werden:



Die chemischen Eigenschaften der arylierten Fulvene entsprechen ganz den in sie gesetzten Erwartungen. Sie polymerisieren sich nicht mehr so leicht, eine Tatsache, die auch schon von J. Thiele[14]) und Ch. Courtot[15]) bei arylierten Fulvenen festgestellt wurde.

Derivate der Fulvene.

Die erhaltenen Fulvene erweisen sich jedoch noch sehr aufnahmefähig gegen Sauerstoff, Chlor und Brom. Während jedoch die nicht kernarylierten Fulvene von J. Thiele unter Aufnahme mehrerer Sauerstoffatome verharzen, nimmt z. B. das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II) nur ein Sauerstoffatom auf und geht in den farblosen, wohl kristallisierten Oxidokörper (IIc) über:



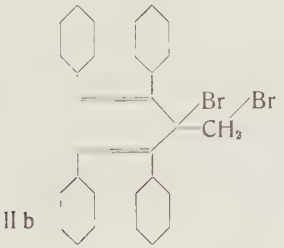
14) J. Thiele u. H. Balhorn, A. 348, 1 (1906).
15) Ch. Courtot, C. 1916, I, 56, 1241.

Der Körper hat aber nicht etwa die tautomere Form eines Aldehyds (G), denn erstens verhält er sich nicht wie ein solcher, d. h. er spricht auf Aldehydreagentien nicht an, und zweitens gibt er das nur locker gebundene Sauerstoffatom bei Anwendung von Reduktionsmitteln wie z. B. schon bei Einwirkung von Grignardreagens (Phenylmagnesiumbromid) wieder ab. Dabei entsteht dann das Ausgangsfulven, also das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven wieder zurück. Eine Aufnahme von mehr als einem Sauerstoffatom pro Molekül Fulven konnte nicht beobachtet werden. Die mit Phenylkernen besetzten Äthylenlücken des Fünfrings sind demnach zu reaktionsträge geworden, um noch unter Aufnahme eines zweiten oder mehrerer Sauerstoffatome weiter zu reagieren. Es ist daher wohl gegeben, die Addition des einen Sauerstoffatoms an der herausstehenden Äthylenlücke anzunehmen. Auch die anderen Fulvene, wie das tiefrote 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) und das schwarzbraune Hexaphenylfulven (IX) nehmen unter fast völliger Entfärbung der tiefroten Lösungen Sauerstoff auf, auch hier wurden nur schwach gelbliche Oxidokörper isoliert, die nach Vergleich ihrer Eigenschaften mit dem Oxidokörper IIc als entsprechende Verbindungen angesehen werden mußten.

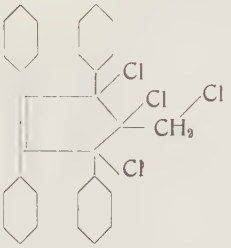
Die Fulvene mit drei oder vier Phenylkernen sind noch empfindlich gegen Wasser und Chlorwasserstoff, welche sie addieren, während die beiden isomeren Pentaphenylfulvene und das Hexaphenylfulven völlig indifferent dagegen sind.

Ebenso leicht wie der Sauerstoff wirken nun auch die Halogene — mit Ausnahme des Jods — auf die Fulvene ein. Es addieren sich zunächst nur zwei Halogenatome an der herausstehenden Äthylenlücke, die beiden nächsten Halogenatome gehen in der Kern. Bei der Aufnahme von mehr als einer Molekel Halogen — dies trifft nur für das Chlor zu — geht also die zweite Molekel in den Kern and zwar wahrscheinlich unter Addition in 2,5-Stellung. Die für alle Fulvene gleichermaßen eintretende Addition von Halogen wird durch das völlige Verschwinden der roten Lösungsfarbe zum Ausdruck gebracht. Während die Fulvene nun allgemein zwei Molekeln

Chlor, jedoch nur eine Molekel Brom addieren, treten sie mit dem reaktionsträgeren Jod scheinbar überhaupt nicht in Reaktion, oder aber die entstandenen Addukte zerfallen wieder beim Versuch ihrer Isolierung.



II b

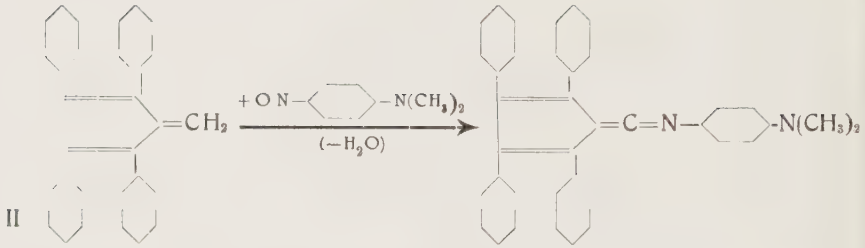


II d

Die Aufnahme von Brom geschieht bedeutend langsamer als die von Chlor (etwa im Verhältnis mehrerer Stunden zu 20 bis 30 Sekunden), was dafür spricht, daß die Affinität der herausstehenden Äthylenlücke gegenüber den Halogenen in der Reihenfolge F, Cl, Br, J wie üblich abnimmt.

Beim Tetraphenylfulven (II) beobachtet man also eine der Sauerstoffaufnahme äquivalente Addition von 2 Br-Atomen, die ebenfalls entsprechend der Oxidoformel IIc an der herausstehenden Äthylenlücke haftend angenommen werden müssen (IIb), während die beiden anderen Äthylenlücken in Fünfring auch hier unberührt bleiben. Das gegenüber dem Brom bedeutend reaktionsfähigere Chlor greift noch mit einer zweiten Molekel ein, die wahrscheinlich an das konjugierte System des Kerns geht (vergl. Formel IId). Bemerkenswert ist auch hier, daß alle Halogenaddukte, meist farblose bis hellgelbe Körper, durch Schmelzen unter Abgabe der Halogenatome wieder in die roten Fulvenkörper übergehen.

Die Fulvene mit freier herausstehender Methylengruppe (wie II, X, XVIII usw.) lassen sich unter dem Einfluß von Piperidin auch leicht mit Körpern kondensieren, die eine reaktionsfähige sauerstoffhaltige Gruppe besitzen, so vor allem mit Nitrosokörpern nach dem allgemeinen Schema:



II

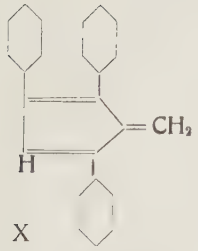
Das solcherart aus dem roten 2,3,4,5-Tetraphenylfulven erhaltene Anil (IIe) ist intensiv schwarzviolett und sehr stabil. Aldehyde und Säurechloride konnten bisher auf diese Weise nicht in Reaktion gebracht werden.

Farbe und Salzfarbe der arylierten Fulvene.

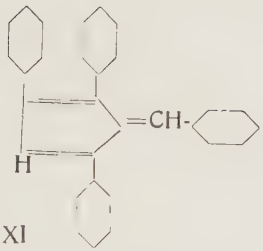
J. Thiele nannte die von ihm erhaltenen gelben Kohlenwasserstoffe wegen ihrer leuchtend gelben Farbe Fulvene, weil die Farbe nicht auf dem Vorkommen etwaiger Substituenten beruht, sondern vielmehr schon dem gelben Grundkörper (1) eigentümlich ist:

1 gelb 2 gelbrot 6 rot 8 intensiv rot

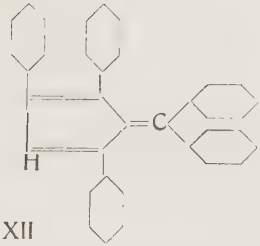
Wie schon aus der vorstehenden Reihe ersichtlich wird, bedingt das Eintreten eines Substituenten, zumal eines Phenylkernes, in die Methylengruppe einen bathochromen Effekt. So ist bereits das Phenylfulven (6) rot und das zweifach phenylierte Diphenylfulven (8) schon intensiv rot. Es war daher auch von vornherein wahrscheinlich, daß Phenylierung im Fünfring selbst unter Beibehaltung der gelben Grundfarbe tiefer rote Vertreter liefern würde. Die folgende Übersicht läßt dies deutlich erkennen, vor allem aber auch den besonders stark bathochromen Effekt, der durch Phenylierung in der Methylengruppe hervorgerufen wird:



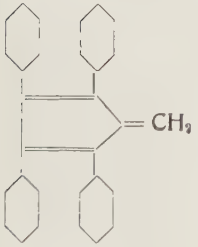
X
rotgelb



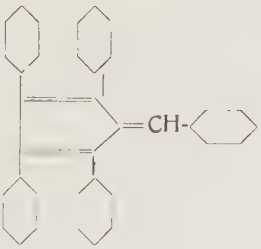
XI
braunrot



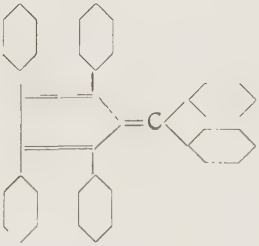
XII
braunviolett



II
orangerot



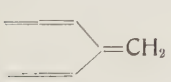
IV
rostrot



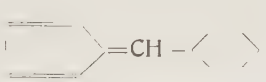
IX
schwarzbraun

Ein Vergleich mit den einfachen Fulvenen und Benzofulvenabkömmlingen bestätigt dies besonders ausdrücklich:

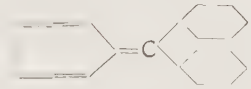
Fulvenreihe.



1
gelb



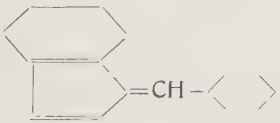
6
rot



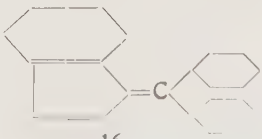
8
intensiv rot

Benzolfulvenreihe.[16])

14
grünlichgelb
(wenig intensiv)



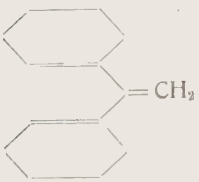
15
gelb



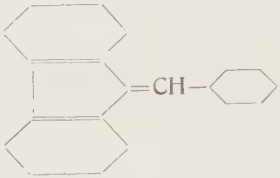
16
orangegelb

16) Ch. Courtot, C. 1916, I, 1241.

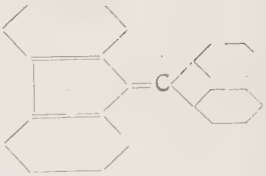
In der entsprechenden Dibenzofulvenreihe



17



18

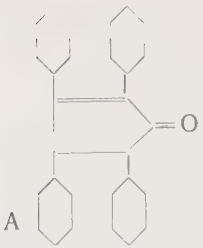


19

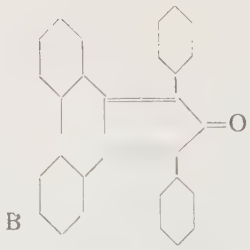
sind die Farbangaben so widersprechend, daß ein Vergleich noch nicht möglich ist. Die hypsochrome Wirkung der orthokondensierten Ringe beeinträchtigt das Gesamtbild in keiner Weise.

Ein Vergleich der isomeren Tetra- und Pentaphenylfulvene zeigt, daß Phenylkerne in der 6-Stellung einen wesentlich stärkeren bathochromen Effekt ausüben als solche in irgendeiner anderen Stellung des Kerns (vergl. II und XI, bzw. VI und XII).

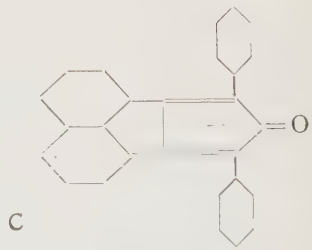
Ein Farbvergleich der Fulvene mit den zugehörigen Ketonen (Cyklopentadienonen) zeigt nun den nicht ungewöhnlichen hypsochromen Effekt, der stets dann auftritt, wenn ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom durch ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom, also z. B. durch eine Methylengruppe ersetzt wird:



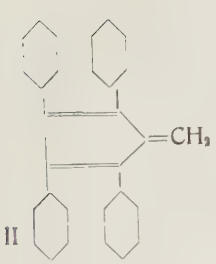
A schwarzrot



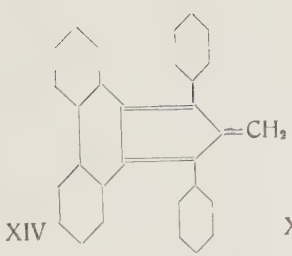
B schwarzgrün



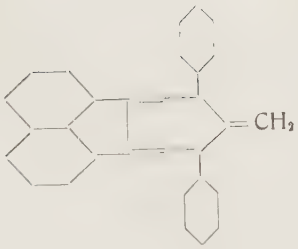
C schwarzblau



II orangerot

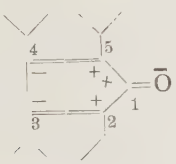


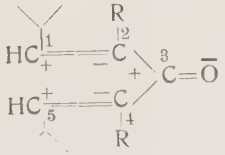
XIV braunrot



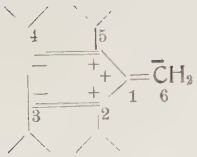
XVIII rotviolett

Die tiefe Farbe der Ketone wird zurückgeführt auf einen starken polaren Gegensatz zwischen dem positivierten Kohlenstoffatom C_1 der Carbonylgruppe einerseits und dem negativierten Sauerstoffatom andererseits:





(H)

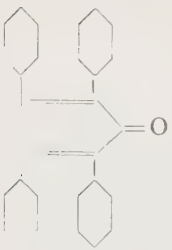


Im Fünfring ist nun bei ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ein regelmäßiges Abwechseln von elektronensaugenden C - Atomen und elektronendrückenden C^+-Atomen nicht möglich; es werden hier somit durch die polare Carbonylgruppe mindestens drei Kohlenstoffatome positiviert. Ihre Lage ist vermutlich benachbart, wie die obige Zusammenstellung zeigt, und hiermit,

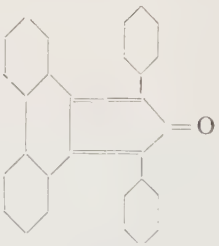
d. h. mit einer derartigen Gruppierung positivierter Kohlenstoffatome scheint auch die tiefe Farbe dieser Fünfringketone verbunden zu sein. Ringoffene Dibenzalacetone (H), bei denen nicht nur ein Alternieren möglich, sondern durch die nachgewiesene Positivierung der Kohlenstoffatome in 1-, 3- und 5-Stellung sicher ist, sind nur schwach gelb. Auch substituierte bzw. phenylierte Dibenzalacetone kommen bekanntlich über eine gelbe Grundfarbe nicht hinaus.

Im Rahmen dieser Vorstellung kann nun auch der bathochrome Effekt gedeutet werden, der entsteht, wenn in die Methylengruppe der Fulvene positivierende Substituenten eintreten. Da diese Substituenten aber das Kohlenstoffatom C_3 der Methylengruppe, welches ja an sich negativiert ist, umgekehrt induzieren, schwächen sie hierdurch den polaren Gegensatz zwischen dem Kohlenstoffatom C_1 und dem Kohlenstoffatom C_6 in der Äthylenlücke ab. Dafür bringen sie aber an das zentral gelegene Kohlenstoffatom C_1 ein drittes positiviertes Kohlenstoffatom heran mit einem so starken bathochromen Effekt, daß hierdurch der hypsochrome Einfluß des erstgenannten Vorganges bei weitem übertroffen wird.

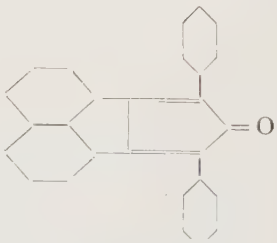
Die Vorstellung von der Dipolnatur der Carbonylgruppe im Tetracyklon und verwandten Fünfringketonen beruht im Wesentlichen auf der Salzfarbe, die diese Ketone mit starken Säuren liefern:



A
schwarzrot

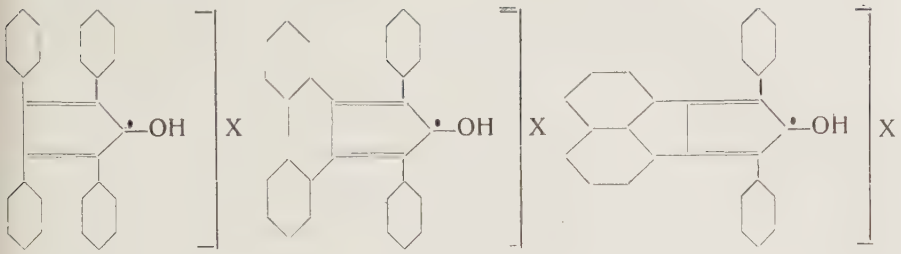


B
schwarzgrün



C
schwarzblau

Salzprodukte:

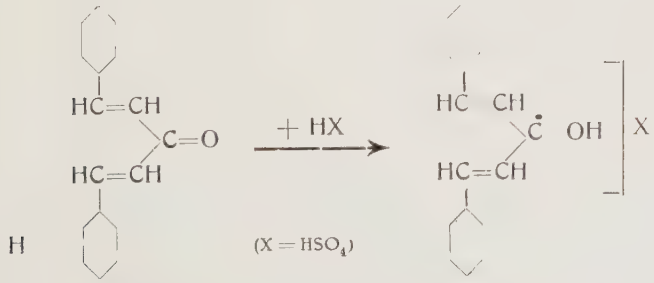


J
veilblau

K
tiefgrün

L
tiefviolett

Der Farbsprung vom Keton zum Salz ist also relativ gering und keineswegs immer bathochrom. Dies wird darauf zurückgeführt, daß im Keton selbst bereits ein ausgesprochen ionoider Typus mit stark positiviertem Kohlenstoffatom C_1 des Carbonyls vorliegt. Durch den Übergang in ein echtes Salz z. B. mit konz. Schwefelsäure kann dieser polare Gegensatz zwischen dem Kohlenstoffatom C_1 und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe nicht mehr wesentlich verstärkt werden, d. h. die Farbe des entstandenen Farbsalzes kann auch nicht mehr sehr vertieft werden. Im Gegensatz hierzu steht beispielsweise das Dibenzalaceton (H), das sich vom blassen Gelb des Grundketons bei der Salzbildung mit konz. Schwefelsäure bis zu intensivem Orange vertieft:

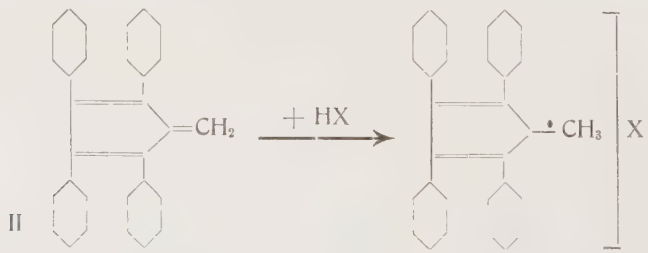


blaßgelb

intensiv orange

Es wird hier also ein wesentlich stärkerer bathochromer Effekt bei der Salzbildung hervorgerufen, da ja im Dibenzalaceton (H) der Dipolcharakter in der Carbonylgruppe nur sehr schwach ausgebildet ist, sodaß bei der Salzbildung ein erheblicher Farbsprung eintreten kann und auch eintritt.

Bei den Fulvenen liegen nun die Verhältnisse keineswegs so klar und eindeutig, wie bei den zugrunde liegenden Ringketonen. Während ja bei diesen letzteren die Salzbildung wahrscheinlich immer so vor sich geht, daß der Wasserstoff der Säure vom Sauerstoff des Carbonyls aufgenommen wird (vergl. Formeln J, K, L), liegen bei den Fulvenen Stoffe vor, die durch die Anwesenheit von drei Äthylenlücken nicht nur verschiedene Salzisomere, sondern auch eine Säureaddition geben können. Es kann nämlich von jeder Äthylenlücke ein Paar Salzisomere gebildet werden, je nachdem, an welches Kohlenstoffatom der Säurewasserstoff geht. Das konjugierte Lückensystem ermöglicht daneben auch noch eine Säureaddition. Hierdurch entstehen so viele mögliche Isomere, daß sie hier nicht alle aufgezählt werden können. Sicher ist, daß diese Verhältnisse die Deutung der Halochromie erschweren, wenn auch in einzelnen Fällen eine logische Deutung durchaus möglich ist, wie z. B. beim 2,3,4,5-Tetraphenylfuven:

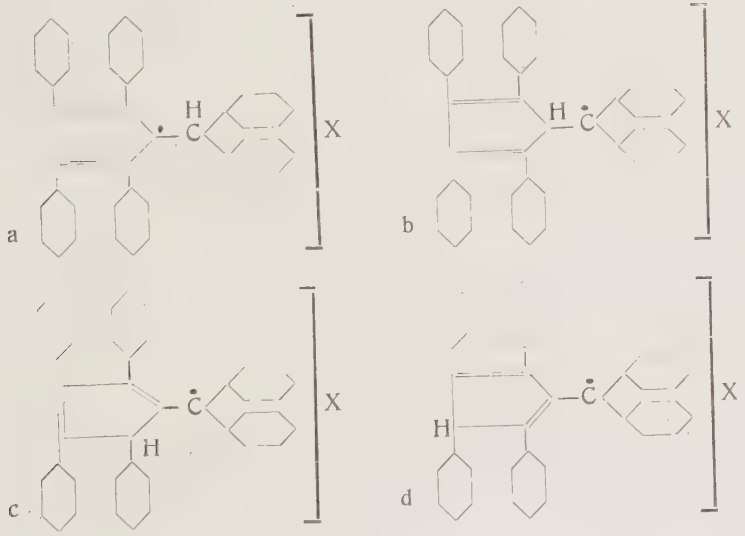


II

So kann es kaum zweifelhaft sein, daß die Salze des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (II) so zustande kommen, daß das Wasserstoffatom der Säure sich an das negativierte Kohlenstoffatom C_6 anlagert, und dadurch dem an sich genügend positivierten Kohlenstoff-

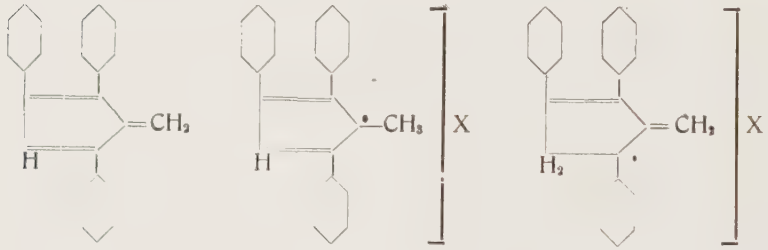
atom C_1 heteropolare Natur zukommt. Die Kohlenstoffatome C_2, C_3, C_4 und C_5 sind nämlich so stark behindert, daß hier eine Protonenaddition unwahrscheinlicher ist als eine solche an dem Kohlenstoffatom C_6.

Wird dieses Kohlenstoffatom C_6 nun aber aryliert, so wird aus dem elektronegativen Kohlenstoffatom C_6 ein Elektronendrücker, und die zunehmende Positivierung ermöglicht es nachher, daß dieses C_6 positiv-heteropolar wird. Zwischen den Formeln a und b kann daher nicht so ohne Weiteres entschieden werden:

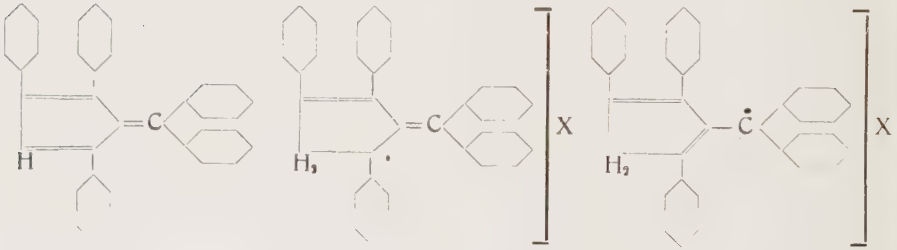


Es müssen sogar Formeln wie c und ganz besonders d mit in Erwägung gezogen werden. Diese theoretisch abzuleitende Polkonkurrenz in allen diesen in C_6 substituierten Fulvenen scheint sich auch praktisch auszuwirken, denn die Halochromien derartiger in C_6 positivierter Fulvene sind wenig eindeutig. Sie wechseln sehr leicht, oft schon nach kurzer Zeit, wobei Übergänge von grün-blau über rot nach gelb hin beobachtet werden können.

In ähnlicher Weise kompliziert sich auch die Deutung des 2,4,5-Triphenylfulvens (X), denn hier kann ja nicht nur das Kohlenstoffatom C_6, sondern auch noch das Kohlenstoffatom C_3 den Säurewasserstoff aufnehmen, wie die Formelbilder a und b zeigen:



X a b



XII c d

Bei Phenylierung am Kohlenstoffatom C_6 wäre somit eine Polverschiebung, wie sie in den Formeln c und d zum Ausdruck kommt, nicht von der Hand zu weisen. Bei der Wasserstoffaufnahme am Kohlenstoffatom C_3 (vergl. die Formeln b, c und d) sind also Salzformeln denkbar, die den Pol des positivierten Jons nicht an das Kohlenstoffatom C_1 heranlassen, an welchem er bei dem 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II) als wahrscheinlich angenommen werden muß. Praktisch zeigen auch hier die beobachteten Halochromien unbeständige Farbtöne und damit erschwerte Vergleichsmöglichkeit.

Experimenteller Teil.

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel I.)

Zu einer Methylmagnesiumbromidlösung, hergestellt aus 30 g Methylbromid und 5 g Magnesiumspänen in 200 ccm absolutem Äther, gibt man 7 g Tetracyklon[1]) auf einmal hinzu. Die bisher schwarzgraue Grignardlösung färbt sich dann unter starkem Aufschäumen gelbgrün. Nach vierstündigem Kochen auf dem Wasserbad wird das Reaktionsgemisch einen Tag lang stehen gelassen und dann mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der isolierte orangegelbe Ätherauszug wird getrocknet, eingeengt und mit Petroläther dann das Rohcarbinol als fast farbloser Kristallbrei ausgefällt.

Die gelblichen Nadeln werden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen, getrocknet und dann aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert. Das reine Carbinol kristallisiert in Form feiner, fast farbloser Nadeln, die bei 195° unter Rotfärbung schmelzen und die sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

Ausbeute: 5,2 g.

0,01789 g Subst.	0,05905 g CO_2	0,00956 g H_2O
$C_{30}H_{24}O$	Ber. C = 90,00%	H = 6,00%
	Gef. C = 90,02%	H = 5,98%

Dieses Tetraphenyl-methyl-cyklopentadienol löst sich gut in Äther, hochsiedendem Ligroin, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol,

---

1) Tetraphenyl-cyklopentadienon.

Eisessig, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und Pyridin, weniger gut in Methylalkohol, mittelsiedendem Ligroin und in Petroläther. Ein Perchlorat wurde nicht erhalten.

2,3,4,5-Tetraphenylfulven.
(Formel II)

1) Durch Wasserabspaltung aus dem 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyklopentadien-1-ol (I) vom Schmp. 195°.

a) Mit Chlorwasserstoff in Eisessig:

30 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyklopentadienol (I) werden in 300 ccm Eisessig heiß gelöst, dann wird während einer Stunde ein lebhafter Strom von Chlorwasserstoff durch die siedende Lösung geschickt. Diese färbt sich zunehmend tieforangerot, und bereits in der Hitze beginnen die rubinroten Nadeln des Fulvens auszukristallisieren. Nach dem Erkalten wird der rote Kristallbrei abgesaugt und mit Methylalkohol, danach mit Petroläther gewaschen.

Die leuchtend orangeroten Nädelchen sind dann nach dem Trocknen meist sofort analysenrein und schmelzen bei 211/212°. Als bestes Lösungsmittel zum Umkristallisieren dient trockener Äther oder Ligroin. Die Kristalle lösen sich mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Ausbeute: 26,4 g.

0,02539 g Subst. 0,08771 g CO_2 0,01328 g H_2O [1])
0,0211 g Subst. in 0,1774 g Campher (Rast) Depr. 12,6°; 12,4°.
Gef. C = 94,24%, H = 5,76%. Mol.-Gew. 382,
Gef. C = 94,22%, H = 5,85%. Mol.-Gew. 378, 384

Das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven ist sehr beständig, so läßt es sich in konz. Schwefelsäure lösen und nach Filtrieren der schwefelsauren

1) Analyse von cand. chem. H. Wuppermann.

Lösung auf Eis unverändert wiedergewinnen. Die so erhaltenen roten Flocken schmelzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 211° und erweisen sich durch Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Produkt als identisch mit demselben.

Wenn man die rote Schmelze des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens bis über 400° erhitzt, so tritt noch keine Veränderung oder Zersetzung ein. Ein Versuch, durch Vakuumdestillation eine Umlagerung in das mit diesem Tetraphenylfulven isomere 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol vom Fp. 191° zu erreichen, gelang zwar nicht, jedoch konnte ein gelblicher Körper erhalten werden, der ebenfalls bei 191—193° schmolz und sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure löste. Ein Mischschmelzpunkt mit synthetisch dargestelltem 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol vom Schmp. 190/191° lag bei 182°. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Die Wasserabspaltung aus dem Tetraphenyl-methylcyklopentadienol (I) zum 2,3,4,5-Tetraphenylfulven gelingt auch bei Anwendung anderer wasserentziehender Mittel, so mit konz. Schwefelsäure, mit Kaliumbisulfat und mit Phosphorpentoxyd.

b) Mit konz. Schwefelsäure in Eisessig:

1 g Cyklopentadienol (I) wird in 50 ccm Eisessig gelöst und kalt unter guter Außenkühlung mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Man läßt dann über Nacht stehen. Am nächsten Tag ist dann das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven in feinen, roten Nadeln ausgefallen. Schmp. 211/212°. Ausbeute: 0,8 g.

c) Mit Phosphorpentoxyd in absol. Benzol:

2 g Cyklopentadienol (I) werden in 30 ccm. absol. Benzol gelöst und nach Zusatz von 4 g Phosphorpentoxyd etwa eine Stunde lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten blutroten Lösung fällt dann beim Erkalten das Tetraphenylfulven in Form feiner, orangeroter Nadeln aus, die sofort bei 211/212° schmelzen. Ausbeute: 0,6 g.

d) Mit Kaliumbisulfat in der Schmelze:

1 g Cyklopentadienol und 2 g Kaliumbisulfat werden gut vermischt eine halbe Stunde im Salzbad auf 200—220° erhitzt. Aus der tiefroten Schmelze kann man das Fulven durch Ausziehen mit Äther in Form orangeroter Nadeln vom Schmp. 211/212° gewinnen.

Ausbeute: 0,7 g.

Die Ausbeute wird etwas besser, wenn man die Wasserabspaltung bei Anwendung derselben Mengenverhältnisse in siedendem Eisessig vornimmt.

2) Durch Kondensation von Tetraphenylcyklopentadien (F) mit wäßriger Formaldehydlösung.

1 g Tetraphenylcyklopentadien (F) vom Schmp. 178° und 25 ccm 40%ige Formalinlösung werden in 25 ccm Methylalkohol mit 50 ccm 4%iger Kaliummethylatlösung (4 g Kalium auf 100 g Methylalkohol) zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der sich schnell tieforangerot färbenden Reaktionslösung fällt das Fulven beim Erkalten quantitativ aus, es wird abgesaugt und gut mit wäßrigem Methylalkohol gewaschen. Nach dem Trocknen schmelzen die orangeroten Nädelchen bei 211/212° und zeigen mit einem durch Wasserabspaltung aus dem Cyklopentadienol (I) erhaltenen Produkt keine Depression im Mischschmelzpunkt.

Ausbeute: 0,9 g.

Man kann an Stelle der Kaliummethylatlösung auch eine solche von Natriummethylat gebrauchen, jedoch empfiehlt es sich dann, eine mindestens 10%ige Lösung zu verwenden.

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-chlor-1-methyl-cyklopentadien.
(Formel IIa.)

Man löst 1 g Tetraphenyl-methyl-cyklopentadienol (I) in 20 ccm Eisessig und leitet dann eine halbe Stunde einen lebhaften Chlorwasserstoffstrom durch die kalte Lösung. Diese erwärmt sich nach einiger Zeit. Schon nach kurzer Einwirkungsdauer fallen gelbliche

Flocken aus, deren Abscheidung nach Wiedererkalten der Lösung vollständig ist. Die nach dem Trocknen amorphe, orangegelbe Substanz schmilzt unscharf bei 166—167° unter Rotfärbung. Die stark chlorhaltige Substanz löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 0,8 g.

Alle Versuche, diesen chlorhaltigen Körper durch Umkristallisieren zu reinigen, mißlangen, weil nämlich beim Erwärmen Chlorwasserstoff abgespalten wird, und das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven in roten Nadeln auskristallisiert.

0,03526 g Subst. 0,11168 g CO_2 0,01805 g H_2O
$C_{30}H_{23}Cl$ Ber. C = 86,02% H = 5,50%
Gef. C = 86,38% H = 5,73%

Dibromaddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens.
(Formel IIb.)

2 g Tetraphenylfulven (II) werden in 100 ccm Chloroform gelöst und nach Erkalten mit einer Lösung von 5 g Brom in 20 ccm Chloroform langsam tropfenweise versetzt. Die blutrote Lösungsfarbe macht dann einer mehr braungelben Farbe Platz. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens fällt aus der grünlich-braunen Lösung auf Zusatz von Petroläther ein gelbbrauner Kristallbrei aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt der derben, gelben, später bräunlich werdenden Nadeln konstant 147/148°. Die bräunlich-gelben Nadeln des Bromaddukts lösen sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe. In der Schmelze wird der gelbe Körper rot, wobei Gasentwicklung eintritt.

Ausbeute: 1,8 g.

0,2152 g Subst.; 0,1210 g Subst. 0,1152 g; 0,0844 g AgBr
$C_{30}H_{22}Br_2$ Ber. Br = 29,53%
Gef. Br = 29,80%; 29,68%.

Versuch einer Jodaddition an das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven.

1 g Tetraphenylfulven (II) vom Fp. 211/212° wird in wenig Äther gelöst und in der Kälte mit der Lösung von 2 g Jod in 20 ccm Äther tropfenweise versetzt. Nach Einengen der tiefrotbraunen Lösung fällt ein orangeroter Körper aus, der sich nach Umkristallisieren aus Ligroin als 2,3,4,5-Tetraphenylfulven erweist. (Mischschmelzpunkt, negativer Halogengehalt.) Auch bei Anwendung anderer Lösungsmittel und bei Abänderung der Versuchsbedingungen konnte eine Jodaddition nicht erzielt werden.

Oxidokörper vom Schmp. 227°.

(Formel IIc.)

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Oxydation des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (II) in Dioxan mit 30%igem Perhydrol vorzunehmen, obwohl auch mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd in Dioxan bzw. Alkohol oder Aceton dasselbe Produkt erhalten wird; die Reaktionsdauer ist jedoch im ersten Falle bedeutend kürzer.

10 g Tetraphenylfulven (II) werden in 100 ccm Dioxan heiß gelöst und nach Zusatz von 1 g KOH und 50 ccm 30%igem Perhydrol zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die erst tiefrote Lösung entfärbt sich allmählich, und ein gelblicher Körper fällt aus. Nach Erkalten ist die Ausscheidung nahezu quantitativ. Der gelbliche Kristallbrei wird mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Das reine Oxidoprodukt kristallisiert in kleinen, fast farblosen Nädelchen, die büschelförmig zusammengewachsen sind; es schmilzt unter Rotfärbung bei 227° und löst sich mit erst violetter Farbe in konz. Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung wird allmählich braunrot. Ausbeute: 9,5 g.

0,02380 g Subst. 0,07900 g CO_2 0,01227 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O$ Ber. C = 90,45% H = 5,52%

Gef. C = 90,53% H = 5,77%

Dieses Oxydationsprodukt ging mit Hydroxylaminchlorhydrat und Semicarbazid keine Reaktion ein. Dagegen entstand aus ihm bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II) wieder zurück. Die orangeroten Nadeln schmolzen bei 211/212° und zeigten mit einem auf andere Weise hergestellten Produkt vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression im Mischschmelzpunkt.

Tetrachloraddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens.
(Formel IId.)

1 g Tetraphenylfulven (II) wird in wenig trockenem Äther gelöst. In die kalte Lösung wird nur wenige Sekunden lang trockenes Chlor eingeleitet, worauf die tiefblutrote Lösung sofort hellgelb und durchsichtig wird. Aus der eingeengten Lösung fällt nach Zusatz von Petroläther ein fast farbloser Kristallbrei aus, der nochmals aus Äther umkristallisiert farblose, glänzende Blättchen liefert, die bei 149° schmelzen. Das Chloraddukt löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure; die schwefelsaure Lösung färbt sich jedoch nach kurzem Stehen rotviolett. Die Chloraddition kann auch in Dioxan vorgenommen werden. Ausbeute: 1,3 g.

0,2107 g Subst. 0,2291 g AgCl [1])

$C_{30}H_{22}Cl_4$ Ber. Cl = 27,09%; Gef. Cl = 26,90%

Dimethylaminophenylimin des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (II).
(Formel IIe.)

Die kalten Lösungen von je 1 g 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II) und p-Nitrosodimethylanilin in Pyridin bzw. Pyridin-Äthylalkohol werden vereinigt und kalt mit 5 ccm Piperidin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird gut verschlossen einen Tag lang stehen gelassen, worauf die erst dunkelgrüne Lösungsfarbe einer mehr dunkelrot-

1) Analyse von cand. chem. J. Roesseler.

braunen gewichen ist. Das entstandene Anil ist schon zum Teil ausgefallen, der Rest kann mit Wasser ausgefällt werden. Das völlig schwarze Rohprodukt wird aus Ligroin umkristallisiert in Form dünner, tiefschwarz-violetter Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 217/218° und lösen sich mit tiefvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure; diese Farbe macht aber bald einer grünlich-gelben Platz. Nach einem Tag, bei unreineren Präparaten schon nach wenigen Stunden, ist die schwefelsaure Lösung völlig hellgelb und durchsichtig.

Das Anil löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger gut in der Siedehitze, und zwar mit violetter bis rotvioletter Farbe. Die ätherische Lösung des Anils wird durch Einleiten von Chlor völlig entfärbt. Ausbeute: 1 g.

0,02914 g Subst. 1,39 ccm Stickstoff. 768 mm/23°[1])
$C_{38}H_{30}N_2$ Ber. N = 5,46%
Gef. N = 5,52%

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel III.)

Zu einem Grignardgemisch, bereitet aus 14,5 g Äthylbromid und 3,5 g Magnesiumspänen in 150 ccm absol. Äther, gibt man 5 g Tetracyklon auf einmal hinzu. Die Reaktionslösung färbt sich unter Aufschäumen grüngelb und wird später braungelb. Es wird dann das Reaktionsgemisch noch vier Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, sodann über 24 Stunden stehen gelassen und mit Eiswasser und verd. Säure zersetzt. Man kann an Stelle der verdünnten Salz- oder Schwefelsäure auch eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung zur Zersetzung anwenden.

Das Rohcarbinol wird nach Trocknen der Ätherlösung aus dieser mittels Petroläther ausgefällt und nach Trocknen auf der Tonplatte aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert. Dieses Cyklopen-

1) Analyse von Dr. Renckhoff, Bonn.

tadienol kristallisiert in reinem Zustande in Form feiner, hellgelblicher Nadeln, die bei 188° unter Orangerotfärbung schmelzen. Der Körper löst sich mit gelbroter Farbe und oranger Fluoreszenz in konz. Schwefelsäure. Dieses Carbinol hat die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das bereits beschriebene Tetraphenyl-methyl-cyklopentadienol (I). Es ist schwach lichtempfindlich; die abgesaugten Nadeln sind zuerst fast farblos, sie werden jedoch schon nach kurzer Zeit gelblich. Ausbeute: 3,6 g.

0,03529 g Subst. 0,11637 g CO_2 0,02004 g H_2O
$C_{31}H_{26}O$ Ber. C = 89,85% H = 6,28%
Gef. C = 89,94% H = 6,35%

Bei der Oxydation dieses Carbinols in Eisessig mit Bleidioxyd wurde ein gelber Körper erhalten, der sich nach Schmelzpunkt und Analysenwerten als Benzil erwies.

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-methyl-fulven.

(Formel IV.)

10 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyklopentadienol (III) werden in wenig Eisessig aufgeschlämmt. In die siedende Suspension wird dann unter Rückflußkühlungg eine Stunde lang ein lebhafter Strom von trockenem Chlorwasserstoff hindurchgeleitet. Aus der sich allmählich orangerot färbenden Lösung fällt nach Erkalten das Rohfulven aus. Der braungelbe Kristallbrei wird mehrmals aus Ligroin umkristallisiert, das reine Tetraphenylmethylfulven kristallisiert in Form kleiner, orangebrauner Nädelchen, die bei 194/195° schmelzen. Sie lösen sich mit intensiv gelbroter Farbe und oranger Fluoreszenz in konz. Schwefelsäure. Dieses Fulven ist besonders empfindlich gegen Wasser, das es addiert. Ausbeute: 8,5 g.

0,02579 g Subst. 0,09202 g CO_2 0,01463 g H_2O
$C_{31}H_{24}$ Ber. C = 93,93% H = 6,07%
Gef. C = 93,67% H = 6,11%

2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel V.)

Aus 35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspänen in 150 ccm absol. Äther wird das Grignardreagens bereitet; dann wird hierzu 10 g trockenes, gepulvertes Tetracyklon hinzugegeben. Unter starkem Aufschäumen färbt sich die grauschwarze Grignardlösung apfelgrün. Nach mehrstündigem Kochen und 36stündigem Aufbewahren zersetzt man durch Aufgießen auf Eiswasser und verd. Salzsäure.

Aus dem isolierten, getrockneten rotgelben Ätherauszug kann man nach Filtrieren und Einengen dann durch Versetzen mit Petroläther das Rohcarbinol als fast farblosen Kristallbrei ausfällen. Durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man das reine Carbinol in schönen, grünlich-gelben Nadeln, die bei 156/157° [1]) schmelzen und die sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 9,2 g.

0,02234 g Subst. 0,07410 g CO_2 0,01192 g H_2O
$C_{36}H_{28}O$ Ber. C = 90,75% H = 5,88%
Gef. C = 90,46% H = 5,97%

Dieses Tetraphenyl-benzyl-cyklopentadienol ist lichtempfindlich, es wird mit der Zeit grünstichig-gelb. Es löst sich gut in warmem Eisessig, Äther, Ligroin, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Pyridin, weniger gut in heißem Petroläther, und ist völlig unlöslich in Wasser.

Mit konz. $NaOCH_3$ in Pyridin gibt dieses Carbinol eine hellorangefarbene Ausflockung. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge in Äthylalkohol färbt sich die Carbinollösung grün- bis tintenblau.

Dieses Cyklopentadienol bildet ebenfalls weder ein Perchlorat noch ein Pikrat. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig tritt keine Veränderung ein; wendet man aber Bleidioxyd an,

1) A. Löwenbein u. G. Ulich (B. 58, II, 2666 [1925]) geben 155/156° als Schmp. an.

so erhält man Ringaufspaltungsprodukte wie Benzil und Benzoesäure.

2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven.
(Formel VI.)

1) Durch Wasserabspaltung aus dem 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyklopentadien-1-ol (V).

a) Mit Chlorwasserstoff in Eisessig:

Man löst 10 g Cyklopentadienol (V) in wenig Eisessig und leitet eine Stunde lang einen lebhaften Chlorwasserstoffstrom durch die siedende Lösung. Aus der sich schnell tiefrot färbenden Lösung scheidet sich das Pentaphenylfulven nach Erkalten als tiefroter Kristallbrei aus. Aus Ligroin umkristallisiert schmelzen die rostroten Nadeln bei 200/201°. Der von A. Löwenbein und G Ulich[1]) angegebene Schmelzpunkt von 204° konnte trotz mehrmaligem Umkristallisieren nicht erhalten werden. Das 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven löst sich mit violettroter, später orangerot werdender Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 8,5 g.

0,02483 g Subst. 0,08563 g CO_2 0,01280 g H_2O
$C_{36}H_{26}$ Ber. C = 94,30% H = 5,70%
Gef. C = 94,05% H = 5,77%

b) Mit Kaliumbisulfat:

1 g Carbinol (V) vom Schmp. 157° wird in 30 ccm Eisessig unter Zusatz von 2 g Kaliumbisulfat eine Stunde lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten Lösung fällt beim Erkalten das Pentaphenylfulven in Form feiner, roter Nädelchen aus, die bei 200° schmelzen. Ausbeute: 0,7 g.

Auch die Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat in der Schmelze sowie mit konz. Schwefelsäure in Eisessiglösung lieferte dasselbe Ergebnis.

---

1) Vgl. A. Löwenbein u. G. Ulich, B. 58, II, 2666 (1925).

2) Durch Kondensation von Tetraphenylcyklopentadien (F) mit Benzaldehyd.[1])

1 g Tetraphenylcyklopentadien vom Schmp. 178° und 2 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 25 ccm Methylalkohol nach Zusatz von 50 ccm 4%iger Kaliummethylatlösung vier Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung fallen nach Erkalten die roten Nadeln des Pentaphenylfulvens (VI) aus. Sie schmelzen bei 201° und zeigen mit dem durch Wasserabspaltung aus dem Cyklopentadienol (V) erhaltenen Produkt vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute: 0,9 g.

Die blutrote Ätherlösung dieses Fulvens wird durch Einleiten von Chlor augenblicklich entfärbt, eine Reaktion, die auch von den anderen Fulvenen gegeben wird.

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-anisyl)-fulven.

(Formel VII.)

1 g Tetraphenylcyklopentadien (F) und 2 g frisch destillierter Anisaldehyd werden in 30 ccm Methylalkohol nach Versetzen mit 50 ccm 4%iger Kaliummethylatlösung zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der orangeroten Lösung ist nach Erkalten das Rohfulven als tiefroter Kristallbrei ausgefallen. Nach Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen die violettbraunen Nadeln bei 197/198°. Sie lösen sich mit zuerst blauer Farbe in konz. Schwefelsäure, diese Farbe macht jedoch bald einer violetten Platz, wobei die braunrote Fluoreszenz aber bestehen bleibt. Die verdünnte schwefelsaure Lösung sieht nur blau aus. Ausbeute: 1,1 g.

0,02426 g Subst.	0,08073 g CO_2	0,01274 g H_2O
$C_{37}H_{28}O$	Ber. C = 90,98%	H = 5,74%
	Gef. C 90,75%	H 5,88%

1) Vgl. A. Löwenbein u. G. Ulich, B. 58, II, 2666 (1925).

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-dimethylaminophenyl)-fulven.

(Formel VIII.)

1 g Tetraphenylcyklopentadien (F) und 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 40 ccm Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 50 ccm 4%iger Kaliummethylatlösung drei Stunden lang rückfließend zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung fällt das Rohfulven als tiefrotbrauner Kristallbrei aus, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin das Fulven in Form rosaroter Kristalle herauskommt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 207—210°. Dieses Fulven löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1 g.

0,01890 g Subst. 0,06295 g CO_2 0,01064 g H_2O

$C_{38}H_{31}N$ Ber. C = 91,01% H = 6,18%

Gef. C = 90,84% H = 6,30%

2,3,4,5,6,6-Hexaphenylfulven.

(Formel IX.)

1 g Tetraphenylcyklopentadien (F) und 10 g Benzophenondichlorid werden im Salzbad langsam auf 190° erhitzt. Unter Auflösung des suspendierten Tetraphenylcyklopentadiens färbt sich die Benzophenondichloridlösung allmählich tiefrot. Man hält dann die Temperatur noch etwa 15—20 Minuten auf 190—195°. Nach Erkalten ist das Hexaphenylfulven in langen, schwarzen Nadeln ausgefallen. Zur Reinigung kristallisiert man sie entweder aus Nitrobenzol oder Toluol um, oder aber man digeriert den Kristallbrei mehrmals gut mit heißem Petroläther, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich abläuft. Das Hexaphenylfulven kristallisiert im Reinzustande in Form schöner, glitzernder, fast schwarzer Nadeln, die bei 301/302° unter Tiefrotfärbung schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit grüner, bald blau werdender Farbe, die in dicken Schichten rotviolett, in dünnen Schichten aber nur blau aussieht. Ausbeute: 0,95 g.

0,02335 g Subst. 0,08064 g CO_2 0,01236 g H_2O
0,0193 g Subst. in 0,2441 g Campher (Rast). Depr. 6,2°; 6,4°.
$C_{42}H_{30}$ Ber. C = 94,38% H = 5,62% Mol.-Gew. 534
Gef. C = 94,19% H = 5,92% Mal.-Gew. 510; 494.

Das Hexaphenylfulven löst sich nur schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln; es löst sich gut in heißem Nitrobenzol, Toluol, p-Xylol, Dioxan und Chloroform. In Ligroin, Eisessig und Benzol ist es selbst in der Siedehitze nur schwer löslich, praktisch unlöslich ist es in Äther, Pyridin, mittelsiedendem Ligroin, Petroläther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Wasser. Die Lösungsfarbe in Nitrobenzol ist tiefrot.

Wenn man die Dioxanlösung des Hexaphenylfulvens mit Wasser versetzt, so fallen bräunlich-violette Flocken aus, die sich nach Trocknen durch Schmelzpunkt sowie Mischschmelzpunkt als unverändertes Hexaphenylfulven erweisen.

2,4,5-Triphenylfulven.

(Formel X.)

1 g 2,4,5-Triphenylcyklopentadien (E) vom Schmp. 149—150°[1]) und 25 ccm 40%ige Formalinlösung werden in 30 ccm Methylalkohol aufgelöst und nach Zusatz von 50 ccm 4%iger Kaliummethylatlösung zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der sich schnell orangerot färbenden Lösung fallen nach Erkalten hellrote, manchmal zusammengeballte Nadeln aus. Diese werden abgesaugt, mit wäßrigem Methylalkohol gewaschen und sind dann meist sofort analysenrein. Das reine 2,4,5-Triphenylfulven schmilzt bei 148° und zeigt im Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangskörper (E) vom fast gleichen Schmelzpunkt eine Depression (142°). Zum Umkristallisieren eignet sich am besten mittelsiedendes Ligroin. Im Reinzustande kristallisiert dieses Triphenyl-

1) J. Wislicenus, A. 302, 236 (1898).

fulven in derben, gelbroten Nadeln und Spießen, die sich mit braungelber Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 0,97 g.

0,02497 g Subst. 0,08605 g CO_2 0,01382 g H_2O
$C_{24}H_{18}$ Ber. C = 94,11% H = 5,89%
Gef. C = 93,98% H = 6,19%

2,4,5,6-Tetraphenylfulven.
(Formel XI.)

2 g 2,4,5-Triphenylcyklopentadien (E) und 4 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, und nach Versetzen mit 100 ccm 4%iger Kaliummethylatlösung zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisiert nach Erkalten das 2,4,5,6-Tetraphenylfulven in glänzenden, braunroten Nadeln aus. Nach Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen diese bei 156/157° und lösen sich mit violettbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung nimmt mit der Zeit eine grünliche Fluoreszenz an.

Ausbeute: 2,1 g.

0,01950 g Subst. 0,06712 g CO_2 0,01049 g H_2O
$C_{30}H_{22}$ Ber. C = 94,24% H = 5,76%
Gef. C = 93,87% H = 6,02%

Dieses 2,4,5,6-Tetraphenylfulven (XI) ist isomer mit dem bereits erwähnten 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (II). Durch Einleiten von Chlor in die tiefrote ätherische Lösung auch dieses Fulvens wird sofortige Entfärbung hervorgerufen.

2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven.
(Formel XII.)

9 g 2,4,5-Triphenylcyklopentadien (E) und 12 g Benzophenondichlorid werden zusammen im Salzbad langsam auf 190° erhitzt. Unter allmählicher Auflösung des Triphenylcyklopentadiens im Benzophenondichlorid färbt sich die Reaktionslösung tiefrot.

Man hält dann die Temperatur noch etwa 15 Minuten auf 190 bis 195° und läßt dann die tiefrot-braune Lösung erkalten, worauf ein violettbrauner, teilweise kristalliner Körper ausfällt. Nach Umkristallisieren aus Äther erhält man das 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven in braunvioletten Nädelchen, die bei 181° schmelzen und die sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Die erst grüne Farbe der schwefelsauren Lösung geht aber bald in rot über, nur in dünnen Schichten sieht die Lösung rein grün aus. Ausbeute: 9,9 g.

0,02311 g Subst. 0,07964 g CO_2 0,01205 g H_2O
$C_{36}H_{26}$ Ber. C = 94,30% H = 5,70%
Gef. C = 93,99% H = 5,84%

Dieses 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (XII), welches mit dem 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) isomer ist, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Die Lösungsfarbe ist tiefrot Einleiten von Chlor in die Ätherlösung dieses Fulvens bewirkt sofortige Entfärbung der tiefroten Lösung.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel XIII.)

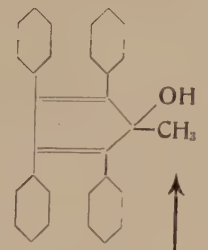
Zu dem wie üblich dargestellten zehnfachen Grignardüberschuß, bereitet aus 30 g Methylbromid und 5 g Magnesiumspänenen in 200 ccm absol. Äther, gibt man 7 g Phencyklon[1]) auf einmal hinzu, worauf sich die Grignardlösung unter Aufschäumen gelborange färbt. Nach vierstündigem Kochen läßt man das Reaktionsgemisch noch 24 Stunden stehen und zersetzt es dann mit Eis und verdünnter Salzsäure. Aus dem getrockneten Ätherauszug wird nach Einengen mit Petroläther das rohe Cyklopentadienol ausgefüllt. Das gelbe Rohprodukt wird aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert und bildet im Reinzustande feine, verfilzte, gelbe Nädelchen, die bei 231/232° schmelzen. Diese Cyklopentadienol der Phencyklonreihe löst sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

1) 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyklopentadienon.

Tabelle I.

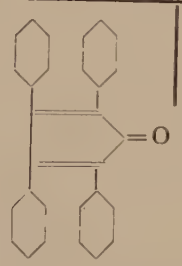
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
195°	fast farblos	orangerot

I



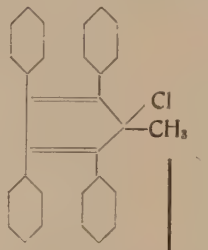
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
218°	schwarzrot	veilblau

A



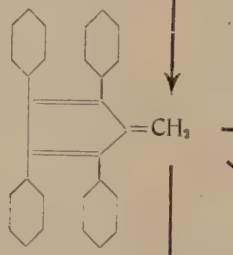
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
(167°)	orangegelb	orangerot

IIa



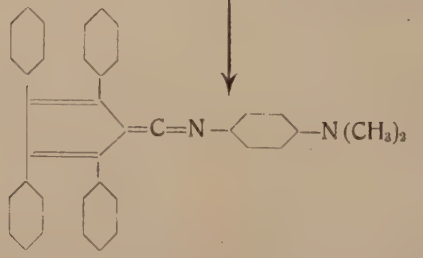
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
211/212°	orangerot	orangerot

II



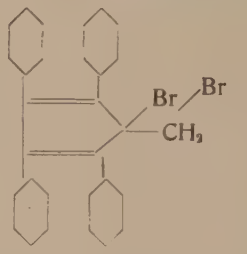
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
217°	tief violett	erst: tiefviolett, dann: grünlichgelb

IIe



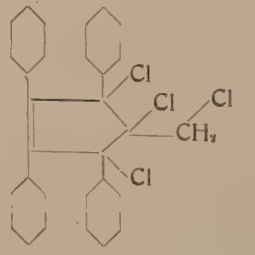
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
147°	bräunlichgelb	rotviolett

IIb



Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
149°	farblos	verdünnt blau konz. rotviolett

IId



Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
227°	fast farblos	erst: violett, später: braunrot

IIc

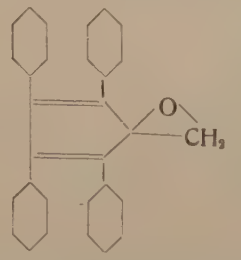
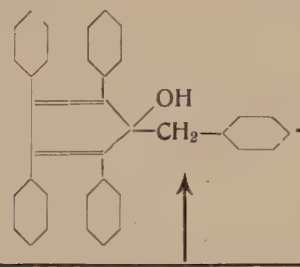


Tabelle II.

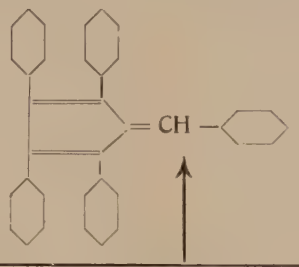
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
156/157°	grünlich-gelb	orangerot mit violettem Stich

V



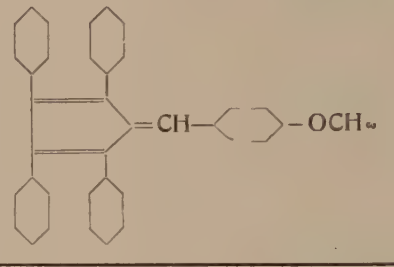
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
201°	rostrot	erst violettrot später orangerot

VI



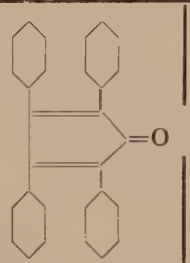
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
197/198°	violettbraun	verd. blau konz. violettrot

VII



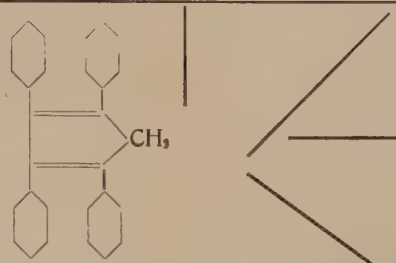
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
218°	schwarzrot	veilblau

A



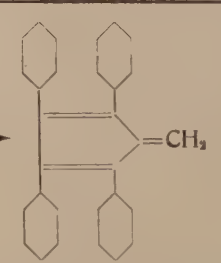
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
177/178°	fast farblos	eosinrot

F



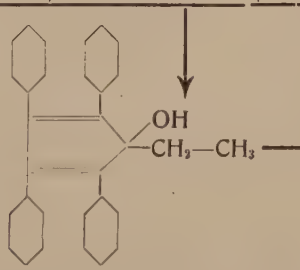
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
210 212°	orangerot	orangerot

II



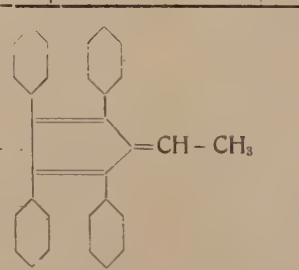
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
188°	fast farblos	gelbrot mit oranger Fluor.

III



Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
194/195°	braungelb	gelbrot mit oranger Fluor.

IV



Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
207—210°	rostrot	orangerot

VIII

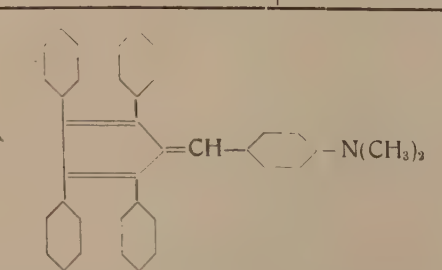


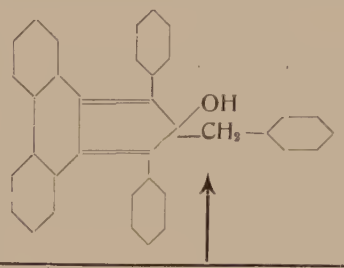
Tabelle III.

Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4	Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4	Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
302°	schwarzbraun	verd. blau konz. violettrot	181°	braunviolett	verd. grün konz. rot	148°	rotgelb	braungelb
IX			XII			X		
177/178°	fast farblos	eosinrot	149/150°	fast farblos	gelblich-grün	156 157°	braunrot	violett-braunrot
F			E			XI		
273°	schwarzgrün	tiefgrün	231 232°	gelb	braunrot	239 240°	orangerot	erst: braunviolett, später: braunrot
B			XIII			XIV		

Tabelle IV.

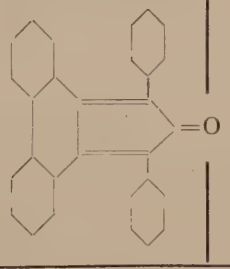
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
272°	gelblich	erst grün, dann kirschrot

XVI



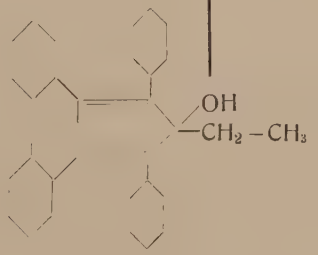
273°	schwarzgrün	tiefgrün

B



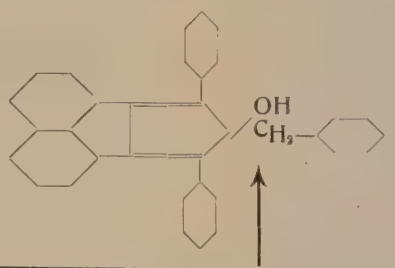
195 196°	fast farblos	erst: braun später: rotbraun

XV



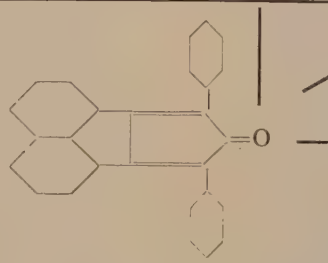
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
234 235°	gelb	braunrot

XX



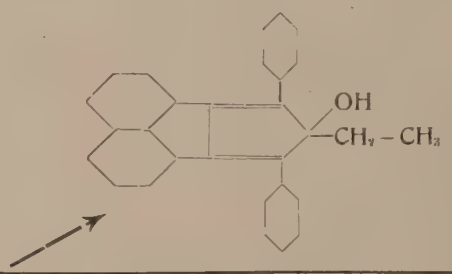
281°	schwarzblau	tiefrotviolett

C



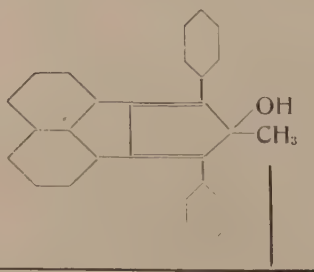
Schmelzpunkt	Farbe	Farbe in konz. H_2SO_4
146°	gelb	olivbraun

XIX



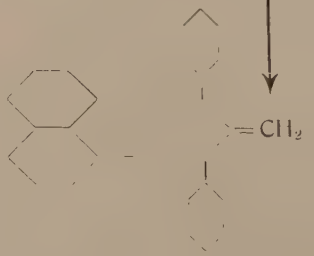
197°	gelb	violett, später blasser

XVII



225—226°	rotviolett	orange später wie XVII

XVIII



Ausbeute: 3,9 g.

0,01403 g Subst. 0,04653 g CO_2 0,00696 g H_2O
$C_{30}H_{22}O$ Ber. C = 90,45% H = 5,52%
Gef. C = 90,45% H = 5,55%

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fulven.
(Formel XIV.)

4 g 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyklopentadienol (XIII) vom Schmp. 231/232° werden in wenig Eisessig aufgeschlämmt. Man leitet dann während mehrerer Stunden einen lebhaften Strom von trockenem Chlorwasserstoff durch die siedende Lösung, die sich zunehmend rot färbt. Nach Erkalten ist das Rohfulven als rotbrauner Kristallbrei ausgefallen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther, dem man etwas Essigsäureanhydrid zusetzt, schmelzen die orangeroten Nädelchen bei 239/240°. Sie lösen sich mit erst braunvioletter, später braunrot wirkender Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Wasserabspaltung kann auch mit konz. Schwefelsäure in der Kälte vorgenommen werden. Ausbeute: 1,8 g.

0,01534 g Subst. 0,05314 g CO_2 0,00727 g H_2O
$C_{30}H_{20}$ Ber. C 94,73% H = 5,27%
Gef. = 94,48% H = 5,31%

Dieses Fulven, welches sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther löst, addiert in ätherischer Lösung ebenfalls augenblicklich Chlor unter vollständiger Entfärbung der tiefroten Lösung. Das Chloraddukt wurde jedoch nicht weiter untersucht. Das Fulven selbst ist sehr wasserempfindlich und addiert auch leicht Chlorwasserstoff, zumal in Lösung.

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-äthyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel XV.)

Zu einer Äthylmagnesiumbromidlösung aus 14,5 g Äthylbromid und 3,4 g Magnesiumspänen in 150 ccm absol. Äther werden 5 g

trockenes, feingepulvertes Phencyklon auf einmal hinzugegeben. Die Grignardlösung färbt sich unter starkem Aufschäumen gelbbraun, man kocht dann noch vier Stunden auf dem Wasserbad und läßt dann das Reaktionsgefäß zwei Tage lang verschlossen stehen. Nach Zersetzung und Abtrennung des Ätherauszuges trocknet man denselben und fällt dann durch Zusatz von Petroläther das Rohcarbinol aus. Der gelbe Kristallbrei wird aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert und liefert feine, fast farblose Nädelchen, die bei 195/196° unter vorhergehendem Sintern schmelzen. Das reine Cyklopentadienol löst sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Ausbeute: 1,7 g.

0,01467 g Subst. 0,04843 g CO_2 0,00798 g H_2O

$C_{31}H_{24}O$ Ber. C = 90,29% H = 5,82%

Gef. C = 90,03% H = 6,09%

2,5-Diphenyl-3,4-(0,0'-biphenylen)-1-benzyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel XVI.)

Zu einer Grignardlösung aus 35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspänen in 150 ccm absol. Äther wird 10 g gepulvertes, trockenes Phencyklon hinzugefügt. Unter starkem Aufschäumen färbt sich die Lösung gelbgrün, man kocht noch vier Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt das Gemisch nach 24 Stunden mit Eiswasser und verd. Salzsäure. Aus dem getrockneten, rotgelben Ätherauszug kann man durch Einengen und Fällen mit Petroläther das rohe Cyklopentadienol als gelben Kristallbrei isolieren. Dieser Kristallbrei wird zwecks Reinigung am besten aus Dioxan-Methylalkohol umgefällt und liefert dann schöne, gelbliche Nadeln, die bei 271/272° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit erst grüner, dann plötzlich rot werdender Farbe. Nach einiger Zeit ist die schwefelsaure Lösung gelb geworden.

Ausbeute: 3,5 g.

Die Löslichkeits verhältnisse dieses Cyklopentadienols sind die gleichen wie auch bei den anderen bereits erwähnten Carbinolen.

0,01578 g Subst. 0,05269 g CO_2 0,00792 g H_2O.
$C_{36}H_{26}O$ Ber. C = 91,14% H = 5,48%
Gef. C = 91,07% H = 5,62%

Bei diesem Versuch wurde auch mehrmals ein fast farbloses Produkt erhalten, welches bei 252° unter Grünfärbung schmolz und das sich mit gelbbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure löste.

0,04343 g Subst. 0,14449 g CO_2 0,2342 g H_2O.
Gef. C = 90,74% H = 6,03%

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel XVII)

Zu einem neunfachen Grignardüberschuß, bereitet aus 50 g Jodmethyl und 8,3 g Magnesiumspänen in 200 ccm absolutem Äther, gibt man 20 g fein gepulvertes, trockenes Acecyklon[1]) auf einmal hinzu. Unter starkem Aufschäumen färbt sich der Kolbeninhalt braungelb, man kocht dann noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt nach eintägigem Stehen mit Eis und verd. Salzsäure. Aus der abgetrennten, rotgelben Ätherlösung fällt nach Einengen, Trocknen und Versezen mit Petroläther das Carbinol als braungelber Kristallbrei aus. Zur Reinigung kristallisiert man diesen am besten aus trockenem Äther um und erhält dann dieses Cyklopentadienol rein in Form glänzender, goldgelber Blättchen, die bei 197° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich mit violetter Halochromie in konz. Schwefelsäure. Die organischen Lösungen zeigen eine starke grüne Fluoreszenz, wie auch die anderen Carbinole der Acecyklonreihe.

1) 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-cyklopentadienon.

Ausbeute: 10,6 g.

0,03817 g Subst. 0,12622 g CO_2 0,01870 g H_2O
$C_{28}H_{20}O$ Ber. C = 90,32% H = 5,37%
Gef. C = 90,19% H = 5,48%

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-fulven.
(Formel XVIII)

In die siedende Lösung von 10 g Diphenyl-naphtylen-methyl-cyklopentadienol (XVII) vom Schmp. 197° in 100 ccm Eisessig leitet man eine Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas ein, wobei sich die Lösung allmählich tiefrotviolett färbt. Nach Erkalten ist das Fulven fast quantitativ ausgefallen, und zwar sofort analysenrein in Form glitzender, rotvioletter Nadeln, die bei 225/226° schmelzen. Sie lösen sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Ausbeute: 8 g.

0,03674 g Subst. 0,12769 g CO_2 0,01697 g H_2O
$C_{28}H_{18}$ Ber. C = 94,92% H = 5,08%
Gef. C = 94,78% H = 5,17%

Die tiefrote ätherische Lösung des Diphenyl-naphtylen-fulvens wird durch Einleiten von Chlor sofort entfärbt. Auch die Oxydation mit Perhdrol in alkalischem Dioxan ruft augenblickliche Entfärbung hervor.

2,5-Diphenyl-3,4(1,8-naphtylen)-1-äthyl-cyklopentadien-1-ol.
(Formel XIX)

Zu einer Grignardlösung, bereitet aus 30 g Äthylbromid und 7 g Magnesiumspänen in 150 ccm absol. Äther, wird 10 g fein gepulvertes, trockenes Acecyklon auf einmal hinzugegeben. Unter starkem Aufschäumen färbt sich die Reaktionslösung gelbbraun, man kocht noch mehrere Stunden auf dem Wasserbad und läßt dann 36 Stunden stehen. Nach Zersetzung mit Eis und verd. Salzsäure wird der abgetrennte, orangegelbe Ätherauszug getrocknet, filtriert und

eingeengt. Aus der Ätherlösung, die stark grüne Floureszenz zeigt, wird dann mit Petroläther das Rohcarbinol als gelber Kristallbrei ausgefällt. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt am besten in trockenem Benzol, kocht auf, filtriert und fällt wieder mit warmem Petroläther. Das reine Carbinol kristallisiert in kleinen, zitronengelben Nadeln, die bei 146° unter Schwarzbraunfärbung schelzen und die sich mit olivbrauner Halochromie in konz. Schwefelsäure lösen.

lösen. Ausbeute: 5 g.

0,02580 g Subst. 0,08512 g CO_2 0,01342 g H_2O

$C_{29}H_{22}O$ Ber. C = 90,15% H = 5,69%

Gef. C = 89,97% H = 5,82%

Aus dieses Cyclopentadienol zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die übrigen Carbinole. Seine Lösungen zeigen eine stark grüne Fluoreszenz. Im festen Zustand ist es etwas lichtempfindlich.

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-1-benzyl-cyklopentadienol-1-ol.
(Formel XX)

Zu einer Grignardlösung aus 35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspänen in 200 ccm absol. Äther gibt man 10 g feingepulvertes Acecyklon hinzu. Die schwarzgraue Grignardlösung färbt sich unter starkem Aufschäumen und Erwärmen gelbgrün bis orange. Nach mehrstündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch einen Tag lang stehen gelassen und dann zersetzt. Der getrocknete, rotgelbe Ätherauszug, welcher stark grün fluoresziert, wird nach Einengen auf ein Drittel seines Volumens mit Petroläther versetzt.

Das leuchtend gelbe Carbinol fällt dann als feinkristalliner Brei aus, der nach einmaligem Umkristallieren aus Eisessig schöne, gelbe Nadeln liefert. Diese schmelzen bei 234/235° unter Schwarzfärbung und lösen sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Bei raschem Erhitzen wird manchmal auch ein höherer Schmerzpunkt bis zu 237/238° gefunden. Ausbeute: 8,6 g.

0,02543 g Subst. 0,09736 g CO_2 0,01420 g H_2O.

$C_{34}H_{24}O$ Ber. C = 91,07% H = 5,35%

Gef. = C 90,94% H = 5,44%

Dieses Cyklopentadienol, welches stark lichtempfindlich ist, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz. In Petroläther ist es praktisch unlöslich. Mit konz. $NaOCH_3$ in kaltem Pyridin gibt dieses Carbinol eine vorübergehende Grünfärbung, die später in Orange übergeht.

LEBENSLAUF.

Am 6. März 1911 wurde ich, Paul Huchtemann, als Sohn des Bauingenieurs Paul Huchtemann und seiner Ehefrau Franziska geb. Märtens in Köln-Mülheim geboren. Ich bin arischer Abstammung und gottgläubig.

Nach vierjährigem Besuch der evangelischen Grundschule zu Köln-Mülheim trat ich Ostern 1921 in die Sexta des Reform-Realgymnasiums in Köln-Mülheim ein. Ostern 1930 verließ ich diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife.

Von S.S. 1930 bis S.S. 1932 studierte ich an der Universität Köln allgemein Naturwissenschaften, seit dem Wintersemester 1932/33 an der Universität Bonn Chemie. Das erste chemische Verbandsexamen bestand ich im Januar 1935, das zweite chemische Verbandsexamen im Februar 1937. Im April 1937 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey meine Doktorarbeit, deren praktischen Teil ich im Juli 1938 abschloß.

Von Januar 1938 bis zur Beendigung der experimentellen Arbeit war ich Privatassistent von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey, außerdem war ich im Sommersemester 1938 noch Hilfsassistent im chemischen Praktikum für Mediziner. Seit Oktober 1937 bin ich verheiratet, meine Frau ist ebenfalls arischer Abstammung.

Die mündliche Prüfung fand statt am 22. Februar 1939.